

**(54) METHOD FOR ELIMINATING REDDISH YELLOWING OF NATURAL MARBLE FOR BUILDING DECORATION**

(11) 4-240170 (A) (43) 27.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-19150 (22) 21.1.1991  
 (71) TODA CONSTR CO LTD(1) (72) SUSUMU NAGAHASHI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C04B41/00, E04F13/14

**PURPOSE:** To eliminate, without impairing appearance, the reddish yellowing which arises in the marble contg. iron-components in a relatively short period of one month right after installation by penetration of the water having alkalinity bled out of back-filling cement mortar when this marble is stuck and installed by a wet method and which reddish yellowing is heretofore difficult to be removed.

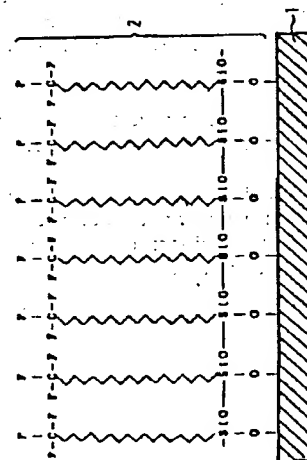
**CONSTITUTION:** This method for removing the reddish yellowing of the natural marble for building decoration consists in applying a soln. of the salts of org. acids, the aq. soln. of which exhibits the alkalinity, on the part of the natural marble where the marble discolours to a reddish yellow color. The higher effect is obtd. by irradiating the part treated with the above-mentioned soln. with UV rays.

**(54) STAINPROOF CERAMIC PRODUCT AND PRODUCTION THEREOF**

(11) 4-240171 (A) (43) 27.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-24026 (22) 23.1.1991  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) KAZUFUMI OGAWA(2).  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C04B41/82, C03C17/30, C09D5/00, C09D5/14

**PURPOSE:** To obtain the ceramic products having high stainproof and water- and oil-repellent properties by chemically bonding a monomolecular film with the base material surface of ceramic products.

**CONSTITUTION:** The ceramic products, such as pottery ware, glass products and ceramic products, are brought into contact with a nonaq. solvent mixed with a chlorosilane surfactant contg. a straight carbon chain having a chlorosilane group at one end by utilizing the hydroxyl group of the base material surface of these products to effect the reaction of the chlorosilyl group of a material contg. plural pieces of the hydroxyl groups of the ceramic product surfaces and the above-mentioned chlorosilyl groups. The monomolecular film is thus formed by chemical bonding on the surfaces of the above-mentioned ceramic products.

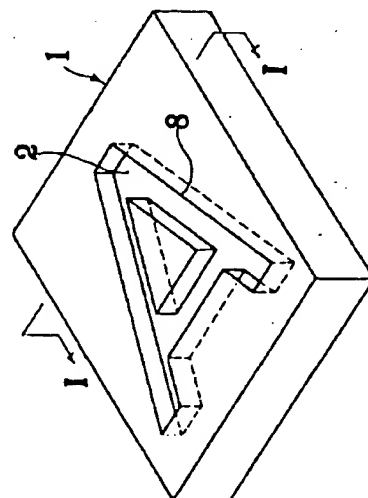


**(54) PRODUCTION OF ORNAMENTAL POTTERY WARE**

(11) 4-240172 (A) (43) 27.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-7950 (22) 25.1.1991  
 (71) TOTO LTD (72) YUTAKA TOMIOKA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C04B41/86

**PURPOSE:** To obtain the ornamental pottery ware which has a smooth surface and the distinct contours of a pattern by forming the rugged pattern on the surface of the green ware body molding of the pottery ware and packing color glaze in this recessed pattern, then firing the green ware body and polishing the surface thereof.

**CONSTITUTION:** The green ware body of the pottery ware is molded to a desired shape to produce the green ware body molding 1. The rugged pattern 2 having the desired shape is then formed on the surface of this molding 1. The rugged pattern 2 may be formed by using a mold, etc., simultaneously with the molding of the green ware body molding 1 or may be formed by using a graver, etc. The color glaze prep'd. preferably into a slurry form is injected and packed into this rugged pattern 2 and is sufficiently dried. The molding 1 with its surface having the rugged pattern 2 positioned to face upward is fired and the surface of the fired body is polished, by which the ornamental pottery ware is obtd. The decorative body is applied on the surface of the green ware body molding 1 before the color glaze is packed into the rugged pattern 2, by which the combinations of the patterns and bodies of various colors are allowed.



(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成4年(1992)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 5 頁)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窯業製品の表面にコーティング膜が形成されてなる窯業製品であって、前記窯業製品の表面にフッ素を含む化学吸着単分子膜が基材と化学結合によって形成されていることを特徴とする防汚性窯業製品。

【請求項2】 フッ素を含む化学吸着単分子膜が、少なくともシロキサン系単分子膜を介して形成されている請求項1記載の防汚性窯業製品。

【請求項3】 窯業製品が、陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む製品である請求項1または2記載の防汚性窯業製品。

【請求項4】 窯業製品を用意し洗浄した後、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_3\text{X}$ 、基、 $n=1, 2, 3$ 、 $X$ は官能基) を有し他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした有機溶媒中に前記窯業製品を浸漬し、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を窯業製品表面全体に亘り形成する工程を含むことを特徴とする防汚性窯業製品の製造方法。

【請求項5】 窯業製品を用意し洗浄した後、クロロシラン基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記窯業製品表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基とを反応させて前記物質を前記窯業製品表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記窯業製品上に残った余分なクロロシラン基を複数個含む物質を洗浄除去した後水と反応させて、前記窯業製品上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_3\text{X}$ 、基、 $n=1, 2, 3$ 、 $X$ は官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を窯業製品上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする防汚性窯業製品の製造方法。

【請求項6】 クロロシラン基を複数個含む物質として  $\text{SiCl}_4$ 、または  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{SiCl}_3$  ( $n$ は整数) を用いる請求項4または5記載の防汚性窯業製品の製造方法。

【請求項7】 一端にクロロシラン基を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤として  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiXCl}_3$  ( $n$ は0または整数、 $R$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、 $X$ はHまたはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2) を用いる請求項4または5記載の防汚性窯業製品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窯業製品（陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む製品）の表面に防汚性コーティング膜が形成されてなる防汚性

窯業製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窯業製品の表面を防汚加工することは、窯業製品を清浄に保ち、衛生性や美観を高く保つために、窯業製品業界を初め各種分野で要求される特性である。

【0003】 従来、窯業製品の汚れを防止するためには、表面をできるだけ滑らかにするか、表面を荒しておき弗素樹脂などでコートする以外に方法がなかった。この場合、フッ素樹脂は弗素エナメルを薄く塗布した後、焼き付け塗装することにより、コーティングする手段がとられる。またそのほかの樹脂コーティングにおいては、溶剤に溶解または懸濁させた塗料を塗布して溶剤を乾燥するとか、焼き付け硬化させる手段などが採られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のフッ素樹脂をコートする方法では、窯業製品表面との密着が悪く高耐久性のものが得られなかった。またコーティング膜の厚みを薄くすることができないという課題もあった。また、ほかの樹脂コーティングも同様に密着強度が弱く、耐久性に問題があるという課題があった。これは窯業製品基材との接着力が、物理吸着によることに起因する。

【0005】 本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、単分子膜からなるコーティング膜と窯業製品基材とを化学結合させることにより、極めて厚さの薄い膜であって密着強度が高く、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い高性能窯業製品を提供する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の防汚性窯業製品は、窯業製品の表面にコーティング膜が形成されてなる窯業製品であって、前記窯業製品の表面にフッ素を含む化学吸着単分子膜が基材と化学結合によって形成されていることを特徴とする。

【0007】 前記構成においては、フッ素を含む化学吸着単分子膜が、少なくともシロキサン系単分子膜を介して形成されていることが好ましい。

【0008】 また前記構成においては、窯業製品が、陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む製品を例示することができる。

【0009】 本発明方法の第1番目は、窯業製品を用意し洗浄した後、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_3\text{X}$ 、基、 $n=1, 2, 3$ 、 $X$ は官能基) を有し他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした有機溶媒中に前記窯業製品を浸漬し、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を窯業製品表面全体に亘り形成する工程を含むことを特徴とする。

【0010】 本発明方法の第2番目は、窯業製品を用意

3

し洗浄した後、クロロシラン基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記窯業製品表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基とを反応させて前記物質を前記窯業製品表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記窯業製品上に残った余分なクロロシラン基を複数個含む物質を洗浄除去した後水と反応させて、前記窯業製品上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ ,  $\text{X}$ は官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を窯業製品上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする。

【0011】前記第1または第2の方法の構成においては、クロロシラン基を複数個含む物質として  $\text{SiCl}_n$ 、または  $\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2)_n-\text{SiCl}_3$  ( $n$ は整数) を用いることが好ましい。

【0012】前記第1または第2の方法の構成においては、一端にクロロシラン基を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤として  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiXCl}_2$  ( $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、 $\text{X}$ は $\text{H}$ またはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2) を用いることが好ましい。

【0013】

【作用】前記本発明の防汚性窯業製品の構成によれば、きわめて薄いナノメートル (nm) レベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜が窯業製品基材表面に化学結合されているので、密着強度が高く、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い高性能窯業製品とすることができる。

【0014】また本発明方法は、前記単分子コーティング物を合理的に効率よく製造することができる。

【0015】

【実施例】本発明の陶磁器製、ガラス製、セラミックス製またはほうろうを含む窯業製品としては、例えば衛生陶磁器 (例えば金隠し、便器、洗面器等)、食器 (例えば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等)、花器 (水盤、植木鉢、一輪差し等)、水槽 (養殖用水槽、鑑賞用水槽等)、化学実験器具 (ピーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、パット、注射器)、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋等で代表される防汚効果の高い高性能窯業製品に関するものである。

【0016】一般の窯業製品は、表面に水酸基を含む。そこで、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ ,  $\text{X}$ は官能基) を有する直鎖状炭素鎖を

4

含む分子、例えばフッ化炭素基及びクロロシラン基を含むクロロシラン系界面活性剤混ぜた非水系溶媒に接触させて前記窯業製品表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基を反応させて前記物質よりなる単分子膜を前記窯業製品表面に析出させる、あるいはクロロシラン基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記窯業製品表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基を反応させて前記物質を前記窯業製品表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記窯業製品表面に残った余分なクロロシラン基を複数個含む物質を洗浄除去し、前記窯業製品上にクロロシラン基を複数個含む物質よりなるシロキサン系単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭素鎖を含むシラン系界面活性剤を窯業製品上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とにより窯業製品表面にフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を製造できる。

【0017】本発明においては、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を窯業製品表面に形成するため、窯業製品本来の光沢を損なうことがない。また、この膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。従って、防汚効果の高い高性能窯業製品を提供することができる。

【0018】以下に本発明に関する窯業製品として、陶磁器の代表例として便器、茶碗、ほうろう製容器を取り上げ順に説明する。

【0019】実施例1

まず、焼成の終了した便器あるいは茶碗 (以下陶磁器という) を用意し、有機溶媒で洗浄した後、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$  を用い、1重量% (以下単に%と省略する) 程度の濃度で溶かした80% $n$ -ヘキサデカン (トルエン、キシレン、ジシクロヘキシルでもよい)、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記陶磁器を2時間程度浸漬すると、( $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミック製陶磁器でも同じ) の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の  $\text{SiCl}_3$  基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ、陶磁器表面全面にわたり  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{O})_2-$  の結合が生成され、図1に示すようにフッ素を含む単分子膜2が陶磁器の表面と化学結合した状態でおよそ150Åの膜厚で形成できた。なお、単分子膜はきわめて強固に化学結合しているので全く剥離することがなかった。

【0020】この便器を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減できた、またたとえ付着した場合にも洗浄用ブラシでこする程度で簡単

6

お、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。

### 【0021】实施例2

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない陶磁器（ガラス製品、あるいはAlやCu、ステンレス等の金属、表面を親水化したプラスチック製器（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい。）でも良い。）の場合、トリクロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、または $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ $n$ は整数）。特に、 $\text{SiCl}_4$ を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、陶磁器表面を均一に親水化する効果が大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、陶磁器表面には親水性のOH基が多少とも存在するので（図2）、表面で脱塩酸反応が生じトリクロロシリル基を複数個含む物質のクロロシラン単分子膜が形成される。

【0022】例えば、トリクロロシリル基を複数個含む物質として  $\text{SiCl}_4$  を用いれば、陶磁器 11 表面には少量の親水性の  $\text{OH}$  基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ  $\text{Si}(\text{Cl})_3\text{O}-$  や  $-\text{OSi}(\text{Cl})_3\text{O}-$  のように分子が  $-\text{SiO}-$  結合を介して表面に固定される。

【0023】その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、陶磁器と反応していないSiC1、分子は除去され、陶磁器表面にSi(OH)、O-、-OSi(OH)<sub>2</sub>、O-等のシロキサン単分子膜13が得られる(図3)。

【0024】なお、このときできた単分子膜13は器表面とは-S1O-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面にS1OH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0025】そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシリ  
ラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_4$ 、 $(\text{CF}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ を用い、1%程  
度の濃度で溶かした80%n-ヘキサデカン、12%四  
塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に  
 $\text{SiOH}$ 結合を数多く持つ単分子膜の形成された陶磁器  
を1時間程度浸漬すると、陶磁器表面に $\text{CF}_3$ 、 $(\text{C}$   
 $\text{F}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成さ  
れ、フッ素を含む単分子膜14が下層のシリキサン単分  
子膜と化学結合した状態で陶磁器表面全面に亘りおよそ  
20オングストロームの膜厚で形成できた(図4)。な

【0026】さらにまた、上記実施例では、フッ化炭素系界面活性剤として $\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_7$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに単分子膜の硬度を向上させることも可能である。

【0027】なお、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも  $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$  等が利用できる。

【0028】実施例3金属の表面にガラス質を焼き付けたほうろう製容器を有機溶媒で洗浄し、次いで実施例1及び2と同様に弗素を含む単分子膜2は、ほうろうの表面と化学結合した状態で約15～20オングストロームの膜厚であった。この単分子膜はきわめて強固に化学結合しており、剥離することもなかった。

【 0 0 2 9 】 この洗面器を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減できた、またたとえ付着した場合にも洗浄用ブラシでこする程度で簡単に洗浄できた。また、このとき、傷は全く付かなかった。また、油脂分の除去は水洗のみで可能であった。

【0030】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によれば、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を窯業製品表面に形成するため、窯業製品本来の光沢を損なうことがない。また、この膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。従って、きわめて防汚効果の高い高性能窯業製品を提供することができる。さらにこのことにより、従来より使用されている洗剤の使用量を削減でき環境汚染削減効果も大きい。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の陶磁器の表面を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

【図2】本発明の陶磁器の表面拡大断面概念図。

【図3】本発明の第2の実施例を説明するための陶磁器の基材表面を分子レベルまで拡大した断面の中間工程概念図である。

【図４】本発明の第２の実施例を説明するための陶磁器の基材表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念図である。

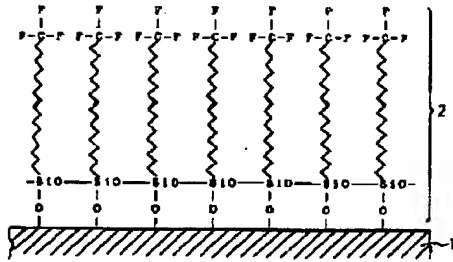
【符号の説明】

1, 11...陶磁器基材、 2, 14...単分子膜、 12  
...水酸基、 13...シロキサン単分子膜。

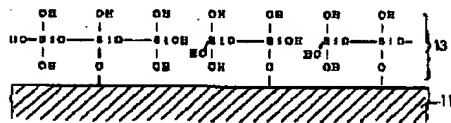
(5)

特開平4-240171

【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

